

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080169

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C08G 81/02
B32B 27/30
C08F290/08
C08G 77/442
C08J 7/04
C09D 5/00
C09D183/04
C09D187/00
C09J 7/02

(21)Application number : 11-139996

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 20.05.1999

(72)Inventor : TERAUCHI MAKOTO
HOSOKAWA NORITAKA
HAYAMA KAZUhide

(30)Priority

Priority number : 10180874 Priority date : 26.06.1998 Priority country : JP

(54) ACTIVE ENERGY RAY CURABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active energy ray curable coating composition having excellent abrasion resistance, antistatic properties, peelability and stain resistance and capable of giving high transparency coated films.

SOLUTION: An active energy ray curable coating composition comprises (A) a polymer having a quaternary ammonium salt group, at least one of an acryloyl group and a methacryloyl group, and an organopolysiloxane unit which links with the main chain through a nitrogen atom and (B) a polyfunctional (meth)acrylate having at least three in total of an acryloyl group and a methacryloyl group in the molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80169

(P2000-80169A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 81/02		C 0 8 G 81/02	
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	Z
C 0 8 F 290/08		C 0 8 F 290/08	
C 0 8 G 77/442		C 0 8 G 77/442	
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-139996	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成11年5月20日 (1999.5.20)	(72) 発明者	寺内 真 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-180874	(72) 発明者	細川 範孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(32) 優先日	平成10年6月26日 (1998.6.26)	(72) 発明者	葉山 和秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100095843 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性に富み、帯電防止性、剥離性および耐汚染性が優れ、透明性が高い被膜を与える活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供すること。

【解決手段】 4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体 (A) と、分子内にアクリロイル基とメタクリロイル基を合計で3個以上有する多官能 (メタ) アクリレート (B) とを含有する、活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体。

【請求項2】 アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物がアクリロイル基またはメタクリロイル基に付加した構造を有する、請求項1記載の重合体。

【請求項3】 窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する、請求項1または2記載の重合体。

【請求項4】 以下の(工程1)、(工程2)、および(工程3)または(工程3')を含む、請求項2記載の重合体の製造方法。

(工程1) 1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)を共重合して、3級アミンと水酸基を有する重合体を合成する工程。

(工程2) (工程1)で合成した重合体に、アクリロイル基またはメタクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a3)を付加して、3級アミンとアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する重合体を合成する工程。

(工程3) (工程2)で合成した重合体に4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成した後、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物をアクリロイル基またはメタクリロイル基に付加させる工程。

(工程3') (工程2)で合成した重合体のアクリロイル基またはメタクリロイル基にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物を付加させた後、4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成する工程。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の重合体(A)と、分子内にアクリロイル基とメタクリロイル基を合計で3個以上有する多官能(メタ)アクリレート(B)とを含有する、活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項6】 前記重合体(A)を1～40重量%、前記多官能(メタ)アクリレート(B)を60～99重量%、他の重合性単量体(C)を0～35重量%および光重合開始剤(D)を含有する、請求項5記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項7】 請求項5または6記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射することによって形成される硬化被膜を有する材料。

【請求項8】 請求項5または6記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射することによって形成される硬化被膜を表面に有し、粘着層を裏面に有するフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線を照射することにより硬化し、耐摩耗性、帯電防止性、剥離性、耐汚染性および透明性に優れた被膜を形成する活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関する。また本発明は、該活性エネルギー線硬化性被覆組成物の成分として有用な新規重合体とその製造方法にも関する。さらに本発明は、耐摩耗性に優れた帯電防止層を表面に有し、粘着層を裏面に有する巻き上げ可能なフィルムにも関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック製品、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、酢酸セルロース等は、その軽量性、易加工性、耐衝撃性などが優れているので容器、インストルメントパネル、包装材、ハウジング等種々の用途に使用されている。しかしながら、これらプラスチック製品は表面硬度が低いいため傷がつき易い。このため、ポリカーボネートのような透明な樹脂は繰り返し使用することによって樹脂本来の透明性や外観が著しく損なわれるという欠点があり、これが耐摩耗性を必要とする分野でのプラスチック製品の使用を困難なものとしている。

【0003】そこで、これらのプラスチック製品の表面に耐摩耗性を付与する活性エネルギー線硬化性ハードコート材料(被覆材)が提供されている。しかしながら、市販の活性エネルギー線硬化性ハードコート材料の硬化層は表面固有抵抗値が高く静電気が発生しやすい。このため、製品への埃の付着量が多くて、製品の美観や透明性を損ないやすいという問題を有している。したがって、耐摩耗性だけでなく帯電防止性も高い被膜を形成する活性エネルギー線硬化性被覆材を提供することが必要とされている。また、このような被覆材を壁紙、ディスプレイ、TVブラウン管、光ディスクの保護層として用いる場合は、人や周囲の環境からの汚染、例えば汗、指紋、化粧品、食べ物カス、インク等が付着して、その外観や透明性が更に損なわれる可能性が高く、上記の諸特性に加えて耐汚染性の優れた被膜が形成できるような活性エネルギー線硬化性被覆材も求められている。

【0004】一方、耐摩耗性を有する帯電防止性被膜をプラスチック製品の表面に適用する方法として、表面に耐摩耗性のある帯電防止層を有しかつ裏面に粘着層を有するフィルムをプラスチック製品の表面に貼り付ける方法がある。この方法によれば、溶剤を使用しないで簡単にフィルムをプラスチック製品の表面に適用することができるので便利である。特にフィルムが透明であれば、基材の模様は色調を生かすことができるために利用範囲が広がる。

【0005】また、フィルムを巻き取ることができれば、流通時や適用時の取り扱いが容易になるためより好

ましい。しかしながら、フィルムを巻き取ると表面の帯電防止層が裏面の粘着層に接触するために、両層の粘着を防止する手段を講じなければならない。その手段としてセパレーター用フィルムを挟む方法があるが、製造コストが高いうえ、適用時にセパレーター用フィルムをはがさなければならないため好ましい方法とはいえない。また、帯電防止層形成用のハードコート剤にシリコン等を添加して粘着層に対する剥離性を付与する方法もあるが、 10^{-3} Ω程度の高度な帯電防止性と剥離性を両立することは困難である。このため、現状では帯電防止層の上にさらに剥離層を形成した二層構造を採用することによって帯電防止性と剥離性のバランスをとっている。しかしながら、このような二重構造を採用しても十分な性能を付与することはできず、また製造コストがかかるという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、これらの従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち本発明は、耐摩耗性に富み、帯電防止性、剥離性および耐汚染性が優れ、透明性が高い被膜を与える活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供することを解決すべき課題とした。また本発明は、プラスチック製品の表面に貼り付けることによって該製品表面に耐摩耗性を有する帯電防止層を形成することができる巻き上げ可能なフィルムを提供することも解決すべき課題とした。さらに本発明は、前記活性エネルギー線硬化性被覆組成物の成分として有用な新規重合体およびその製造方法を提供することも解決すべき課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体と、多官能(メタ)アクリレートとを含有する組成物に活性エネルギー線を照射すれば、耐摩耗性、帯電防止性、剥離性および耐汚染性が優れた被膜を形成することができることを見出し、本発明を提供するに至った。

【0008】すなわち本発明は、上記組成物の有効成分として、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体を提供する。この重合体は、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が主鎖のアクリロイル基またはメタクリロイル基に付加した構造を有していてもよい。また、窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有していてもよい。

【0009】また本発明は、上記重合体の製造方法として、(工程1)1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と、1分子中に1個のラ

ジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)を共重合して、3級アミンと水酸基を有する重合体を合成し、(工程2)(工程1)で合成した重合体に、アクリロイル基またはメタクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a3)を付加して、3級アミンとアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する重合体を合成し、(工程3)(工程2)で合成した重合体に4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成した後、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物をアクリロイル基またはメタクリロイル基に付加させる工程。(工程3')(工程2)で合成した重合体のアクリロイル基またはメタクリロイル基にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物を付加させた後、4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成する工程。の各工程を含む製造方法を提供する。

【0010】また本発明は、上記重合体(A)と、分子内にアクリロイル基とメタクリロイル基を合計で3個以上有する多官能(メタ)アクリレート(B)とを含有する、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供する。活性エネルギー線硬化性被覆組成物の好ましい実施態様は、重合体(A)を1~40重量%、多官能(メタ)アクリレート(B)を60~99重量%、他の重合性単量体(C)を0~35重量%および光重合開始剤(D)を含有する態様である。さらに本発明は、上記活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射することによって形成される硬化被膜を有する材料も提供する。具体的には、上記活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射することによって形成される硬化被膜を表面に有し、粘着層を裏面に有するフィルムを例示することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず、本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成する各成分について説明し、その後に該組成物の調製と応用について説明する。

【0012】4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成する重合体(A)は、形成される被膜に主として帯電防止性、剥離性および耐汚染性を付与するものであり、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する。本発明で使用する重合体(A)は、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基またはメタクリロイル基の少なくとも一方、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する限り、特にその構造、各官能基の数および結合位置、分子量、粘度などは制限されな

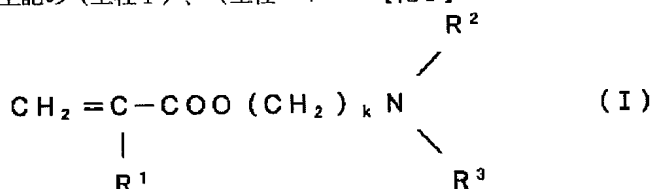
い。本明細書において「窒素原子を介して主鎖に結合する」とは、オルガノポリシロキサン単位と重合体主鎖を結ぶ分子鎖の中に少なくとも1個の窒素原子が存在することを意味する。また、本発明で使用する重合体(A)は、窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有していてもよい。また、本明細書では、アクリロイルとメタクリロイルをまとめて「(メタ)アクリロイル」と略記し、アクリレートとメタクリレートをまとめて「(メタ)アクリレート」と略記し、アクリル酸とメタクリル酸をまとめて「(メタ)アクリル酸」と略記する。

【0013】本発明の重合体(A)の製造方法は特に限定されるものではないが、上記の(工程1)、(工程

*2)および(工程3)からなる製造方法、または上記の(工程1)、(工程2)および(工程3')からなる製造方法により製造するのが好ましい。(工程1)では、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)を共重合して、3級アミンと水酸基を有する重合体を合成する。(工程1)で使用する3級アミン化合物(a1)は、1分子中に1個のラジカル重合性基を有するものであれば特にその構造は制限されない。好ましいのは、以下の一般式(1)で表わされる構造を有する化合物である。

【0014】

【化1】



(式中、R¹はHまたはCH₃を、R²とR³はHまたは置換基を有していてもよい炭素数1~9のアルキル基を、kは1~6の整数を表す)

【0015】上記一般式で表される化合物(a1)として、例えばN、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N、N-ジヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0016】(工程1)で使用する化合物(a2)は、1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物であれば特にその構造は制限されない。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸等を挙げることができる。

【0017】1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)を共重合する際、これらの単量体に加えて他のラジカル重合性基を有する化合物(a5)を共重合させることもできる。このような化合物(a5)としては、(メタ)アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの具体例として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)

20 アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、グリンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；および、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリエトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートのような重合性シラン化合物やトリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート等の重合性フルオロアルキル化合物を挙げることができる。

【0018】1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)を共重合する際、3級アミン化合物(a1)の使用量は、共重合性単量体100重量%に対して好ましくは40~99重量%、より好ましくは45~95重量%である。40重量%未満では十分な帯電防止性が得られなくなる傾向がある。また、化合物(a2)の使用量は、共重合性単量体[(a1)+(a2)]100重量%に対して好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~40重量%である。1重量%未満では、その後の工程で導入される(メタ)アクリロイル基やポリシロキサン単位の量が少なくなり、十分な剥離性および耐汚染性が得られなくなる傾

向がある。

【0019】上記、単量体(a1)、(a2)および(a5)の共重合は、溶剤中で、通常のラジカル重合開始剤を用いて行われる。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート等のエーテルエステル類が挙げられ、またこれらを混合使用することもできる。

【0020】重合反応に使用するラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)等のアゾ化合物が好適に用いられる。重合液中の単量体濃度は通常10~60重量%である。また、重合開始剤は単量体混合物に対し通常0.1~10重量%、好ましくは0.3~2重量%で使用する。

【0021】次に(工程2)では、(工程1)で合成した重合体に、(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a3)を付加して、3級アミンと(メタ)アクリロイル基を有する重合体(a4)を合成する。(工程2)で使用する化合物(a3)は(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有するものであればその構造は特に制限されない。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリレートと、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物のモル比1対1の付加体を挙げることができる。アクリレート基を有する化合物(a3)とメタアクリレート基を有する化合物(a3)では、前者の方が反応性が高く、最終的に形成される重合体(A)の硬化速度も速いので好ましい。

【0022】(工程1)で合成した重合体に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物(a3)を付加させることによって、3級アミンと(メタ)

アクリロイル基を有する重合体(a4)を合成することができる。(工程1)で合成した重合体と化合物(a3)は、-OH基/-NCO基 \geq 1の割合、好ましくは1~10で混合する。反応は60~110℃で1~20時間攪拌するのが好ましい。(工程2)の反応では、(メタ)アクリロイル基による重合を防止するために、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等の重合禁止剤を使用するのが好ましい。重合禁止剤の使用量は、反応混合物に対して0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。また、反応を促進させるために、例えば、ジブチル錫ジラウレートや1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンのような公知の反応触媒を添加してもよい。

【0023】次に(工程3)では、(工程2)で合成した重合体(a4)に4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成した後、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物を(メタ)アクリロイル基に付加させる。あるいは(工程3)の代わりに、(工程2)で合成した重合体(a4)の(メタ)アクリロイル基にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物を付加させた後、4級化剤を反応させて4級アンモニウム塩を形成する(工程3')を行ってもよい。(工程3)および(工程3')で使用する4級化剤としては、例えばメチルクロライド、ブチルクロライド等のアルキルクロライド；メチルプロマイド、メチルベンジルクロライド、ベンジルクロライド等のハロゲン化物；ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類；p-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

【0024】重合体(a4)の3級アミン部分を4級化剤で4級アンモニウム塩にする反応は、3級アミンと4級化剤を等モル混合し、20~80℃で1~20時間攪拌することにより行うのが好ましい。4級化の反応を行うにあたっては、溶剤の親水性を上げるためメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のエーテル類；水；またはこれらの混合物を添加しておくことが望ましい。

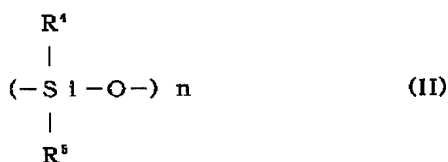
【0025】(工程3)および(工程3')で使用するアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、少なくとも1個のオルガノポリシロキサン単位と少なくとも1個のアミノ基を有する化合物であればその構造は特に制限されない。アミノ基は、オルガノポリシロキサン構造の末端に結合していても側鎖に結合していてもよい。化合物中に含まれるオルガノポリシロキサン単位は、好ましくは下記一般式(II)で表される構造を有す

る。

【0026】

*【化2】

*



式中、 R^4 と R^5 は同一でも異なってもよく、メチル基もしくはフェニル基であり、 n は5以上の整数を表す。

【0027】好ましいオルガノポリシロキサン化合物として、アミン当量が500~20000のポリアルキル(C1~C6)アミノジアルキルシロキサンを挙げることができる。

【0028】重合体(a4)の(メタ)アクリロイル基にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物をマイケル付加する反応では、(メタ)アクリロイル基/アミノ基>1、好ましくは10~1000の割合で混合する。この反応は60~110℃で1~20時間攪拌するのが好ましい。この反応によって、重合体(a4)の(メタ)アクリロイル基の一部に、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造が形成される。

【0029】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物に使用する重合体(A)は、4級アンモニウム塩基、(メタ)アクリロイル基、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位他に、さらに窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位も有するものであるのが剥離性が向上するので好ましい。このような重合体は、被膜形成時に被膜表面により出やすい構造をとるため、剥離性と帯電防止性の向上を図ることができ、その種類によっては耐汚染性の向上も可能である。

【0030】このような窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位も有する重合体は、(工程1)の代わりに、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と、1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物の共重合体(a2)と、1分子中に1個のラジカル重合性基または1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物を共重合することにより得られる。その後(工程2)と(工程3)、または(工程2)と(工程3')を行えば目的とする重合体を合成することができる。

【0031】ここで、1分子中に1個のラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、上記一般式(II)で表わされるオルガノポリシロキサン単位を有するものであるのが好ましい。また、アクリル、メタクリル、スチリル、ケイ皮酸エステル、ビニル、アリル等のラジカル重合性基を1分子中に1個有するものである

のが好ましい。1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)との共重合の容易性を考慮すると、アクリル基、メタクリル基、スチリル基を末端に有するオルガノポリシロキサン化合物を使用するのが特に好ましい。また、1分子中に1個のラジカル重合性基を有する3級アミン化合物(a1)と1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基を有する化合物(a2)が重合する際、連鎖移動によりスルフィド結合を介して重合体中に導入される1分子中に2個のメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン化合物も好適に用いることができる。

【0032】いかなる理論にも拘泥するものではないが、重合体(A)には(メタ)アクリロイル基が存在することから、活性エネルギー線照射時に後述する多官能(メタ)アクリレート(B)と結合し、耐摩耗性に優れた被膜を形成しうるものと考えられる。また、重合体(A)には帯電防止性を付与する4級アンモニウム塩基と剥離性および耐汚染性を付与するオルガノポリシロキサン単位が存在するために、帯電防止性、剥離性および耐汚染性がすべて高い被膜を形成することができるものと考えられる。特に窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサンも有する場合は、重合体(A)が被膜表面に現れやすくなるために、被膜の剥離性と帯電防止性がより高まるものと考えられる。このように、重合体(A)は活性エネルギー線硬化性被覆組成物の成分として優れた機能を有しており、極めて有用である。

【0033】分子内にアクリロイル基とメタクリロイル基を合計で3個以上有する多官能(メタ)アクリレート(B)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成する多官能(メタ)アクリレート(B)は、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものである限り特にその構造は制限されない。多官能(メタ)アクリレート(B)は、アクリレート基かメタクリレート基のいずれか一方のみを有するものであってもよいし、両方を有するものであってもよい。好ましいのは反応性が高いことから、アクリレート基を有する化合物である。分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロ

10

20

30

40

50

バントリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートを挙げることができる。また、ポリイソシアネート化合物と分子内に水酸基および3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを反応して得られるウレタン(メタ)アクリレートや、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基および3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを反応して得られるカルボキシ基含有多官能(メタ)アクリレートをすることもできる。これらの多官能(メタ)アクリレートは、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0034】テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビフタル酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0035】また、分子内に水酸基および3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、およびこれらの混合物等が挙げられる。これら分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートの中でも、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、テトラカルボン酸二無水物と分子内に水酸基および3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有多官能(メタ)アクリレートを反応して得られるカル

ボキシ基含有多官能(メタ)アクリレート、およびこれらの混合物が耐摩耗性の優れた被膜を与える点から特に望ましい。

【0036】任意成分

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物には、4級アンモニウム塩基、(メタ)アクリロイル基、および窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)および分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)の他に、他の重合性単量体(C)、例えば分子内に1個または2個の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートをを用いることを妨げるものではない。具体的には、(メタ)アクリロイル基を2個有するウレタン(メタ)アクリレートやエポキシ(メタ)アクリレートを、耐摩耗性、帯電防止性および剥離性の低下しない範囲(被膜成分中の35重量%以下)で用いることができる。

【0037】また、被覆組成物の硬化に活性エネルギー線として紫外線を用いる場合、上記重合体(A)および多官能(メタ)アクリレート(B)に加えて光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ミヒラズケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、これらの光重合開始剤は2種以上を適宜に併用することもできる。

【0038】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物には、被膜物性を改良する目的で紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、レベリング剤等のこの種の組成物に配合される種々の添加剤を被膜を形成する組成中にそれぞれ0.01~2重量%配合することができる。さらに、被覆組成物の粘度調整や重合体の製造の際に用いた溶剤と同一のものを使用することができる。

【0039】被覆組成物

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、4級アンモニウム塩基、(メタ)アクリロイル基、および窒素

原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体(A)、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート

(B)、必要に応じて他の重合性単量体(C)や光重合開始剤を混合することによって調製することができる。重合体(A)の使用量は、溶剤を除いた被膜形成の固形成分100重量%中、好ましくは1~40重量%、より好ましくは5~25重量%である。1重量%未満では十分な帯電防止性、剥離性および耐汚染性を有する被膜が得られない傾向がある。また、40重量%を超えると被

膜の耐摩耗性が低下する傾向がある。
【0040】また、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート(B)の使用量は、溶剤を除いた被膜形成の固形成分100重量%中、好ましくは60~99重量%、より好ましくは75~95重量%である。60重量%未満では十分な耐摩耗性を有する被膜が得られない傾向がある。また99重量%を超えると、十分な帯電防止性を有する被膜が得られない傾向がある。重合体(A)、多官能(メタ)アクリレート(B)以外の他の重合性単量体(C)は、組成物の粘度を調整し、得られる被膜に可撓性を付与する目的で被膜形成の固形成分中の35重量%以下、好ましくは、3~10重量%で使用する。光重合開始剤は、

(A)、(B)および(C)の重合性成分の和の10重量%以下、好ましくは1~5重量%で使用する。

【0041】本発明の被覆組成物は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、塩化ビニル樹脂およびABS樹脂等のプラスチック基材に、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、およびグラビアコート、ロールコート、ブレードコートおよびエアナイフコート等の塗工器具による塗工方法で、溶剤乾燥、活性エネルギー線照射後、プラスチック基材表面に1~50μm、好ましくは1~20μmの肉厚の被膜が得られるように塗工する。次いで、塗布した被覆組成物層を架橋硬化させるために、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等の光源から発せられる紫外線あるいは、通常20~2000kVの粒子加速器から取り出される電子線、α線、β線、γ線等の活性エネルギー線を照射し、硬化させて被膜を形成させる。

【0042】

【実施例】以下に合成例および実施例を記載して、本発明をさらに具体的に説明する。以下の合成例および実施例に記載される成分、割合、手順等は、本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に記載される具体例に制限されるものではない。なお、合成例および実施例に記載される部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味す

る。

【0043】(合成例1) 4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体(A)の合成例1

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート87部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、およびメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して80℃に達した時、および80℃に達してから2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、さらに80℃で8時間反応して、固形分33%の共重合体を得た。次に得られた共重合体溶液に、イソホロンジイソシアネート33.3部と2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を80℃で6時間反応して得られた付加物56.5部を添加し、80℃で6時間反応し(赤外吸収スペクトルで2250cm⁻¹のイソシアネート基の吸収の消滅を確認)、アクリロイル基を有する固形分44%の共重合体溶液を得た。

【0044】次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール200部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応した。さらにアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物(東芝シリコン(株)製:TSF4700、アミン当量3000)15部を添加し、80℃で2時間反応し、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体[I](固形分33%)を得た。

【0045】(合成例2) 4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体(A)の合成例2

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート90部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、およびメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して80℃に達した時、および80℃に達してから2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分33%の共重合体を得た。この共重合体溶液に、イソホロンジイソシアネート22.2部とペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業(株)製:ビスコート300、水酸基価131mg KOH/g)57.1部を80℃で6時間反応して得られた付加物79.3部を添加し、80℃で6時間反応し(赤外吸収スペクトルで2250cm⁻¹のイソシアネート基の吸収の消滅を確認)、アクリロイル基を有する固形分47%の共重合体溶液を得た。

【0046】次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール200部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応した。さらにアミノ

基を有するオルガノポリシロキサン化合物（東芝シリコン（株）製：TSF4700、アミン当量3000）10部を添加し、80℃で2時間反応し、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体〔II〕（固形分35%）を得た。

【0047】（合成例3）4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体（A）の合成例3

N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、片末端にメタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン化合物（チッソ（株）製：FM0725）10部、およびメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して80℃に達した時、および80℃に達してから2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分33%の共重合体を得た。この共重合体溶液に、イソホロンジイソシアネート22.2部とペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（大阪有機化学工業（株）製：ビスコート300、水酸基価131mg KOH/g）57.1部を80℃で6時間反応して得られた付加物79.3部を添加し、80℃で6時間反応し（赤外吸収スペクトルで2250cm⁻¹のイソシアネート基の吸収の消滅を確認）、アクリロイル基を有する固形分47%の共重合体溶液を得た。

【0048】次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール200部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応した。さらにアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物（東芝シリコン（株）製：TSF4700、アミン当量3000）10部を添加し、80℃で2時間反応し、4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、およびアクリロイル基にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体〔III〕（固形分35%）を得た。

【0049】（合成例4）4級アンモニウム塩基を有するが、アクリロイル基やオルガノポリシロキサン単位を有しない重合体の合成例

N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート87部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、およびメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して80℃に達した時、および80℃に達してから2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分33%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール100部を添加した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、4級アンモニウム塩基およびアクリロイル基を有する重合体〔IV〕（固

形分29%）を得た。

【0050】（合成例5）アクリロイル基、および該アクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有するが、4級アンモニウム塩基を有しない重合体の合成例

メチルメタクリレート87部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、およびメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して80℃に達した時、および80℃に達してから2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応して、固形分33%の共重合体を得た。この共重合体溶液に、イソホロンジイソシアネート33.3部と2-ヒドロキシエチルアクリレート23.2部を80℃で6時間反応して得られた付加物56.5部を添加し、80℃で6時間反応し（赤外吸収スペクトルで2250cm⁻¹のイソシアネート基の吸収の消滅を確認）、アクリロイル基を有する固形分44%の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液に、イソプロピルアルコール200部を添加した後、アミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物（東芝シリコン（株）製：TSF4700、アミン当量3000）15部を添加し、80℃で2時間反応し、アクリロイル基、および該アクリロイル基の一部にアミノ基を有するオルガノポリシロキサン化合物が付加した構造を有する重合体〔V〕（固形分30%）を得た。

【0051】（合成例6）カルボキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート（B）の合成例

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（日本化薬社製：カヤラッドDPHA、水酸基価69mg KOH/g）163部、ピロメリト酸二無水物21.8部、メチルエチルケトン100部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.1部およびN、N-ジメチルベンジルアミン1部を加え、80℃で8時間反応することによって、カルボキシル基含有多官能（メタ）アクリレート〔VI〕溶液（固形分65%）を得た。

【0052】（合成例7）4級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、および窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例1

2-エチルヘキシルメタクリレート30部、片末端にメタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン（チッソ（株）製：FM0725）10部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50部及びメチルエチルケトン200部の混合物を加熱して、65℃に達した時、及び65℃に達してから2時間後に、それぞれ2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を0.6部ずつ添加し、更に65℃で5時間、80℃で2時間反応して、

固形分 3.3% の共重合体を得た。この共重合体溶液に、イソホロンジイソシアネート 2.2 部及びペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物（大阪有機化学工業（株）製：ビスコート 300、水酸基価 131 mg KOH/g）5.7 部を 25℃ で 3 時間、50℃ で 2 時間、そして 80℃ で 3 時間反応して得られた付加物 7.9 部を添加し、80℃ で 5 時間反応し（赤外吸収スペクトルで 2250 cm⁻¹ のイソシアネート基の吸収の消滅を確認）、側鎖にアクリロイル基を有する固形分 4.5% の共重合体溶液を得た。次に、得られた共重合体溶液をイソプロピルアルコールで固形分 2.0% になるように希釈した後、塩化メチルを反応器に導入し、50℃ で 6 時間反応した。さらにアミノ基を有するオルガノポリシロキサン（東芝シリコン（株）製：TSF4700、アミン当量 3000）を固形分 100 部に対し 10 部添加し、80℃ で 1.5 時間反応し、側鎖にアクリロイル基を有し、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体 [VII]（固形分 2.7%）を得た。

【0053】（合成例 8）4 級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例
片末端にメタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサンを使用せず、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの使用量を 60 部としたこと以外は、合成例 7 と同様にして固形分 3.3% の共重合体を得た。これについても上記合成例 7 と同様の反応を行い、側鎖にアクリロイル基を有する固形分 4.5% の共重合体溶液を経て、側鎖にアクリロイル基及び窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体 [VII I]（固形分 2.7%）を得た。

【0054】（合成例 9）4 級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、および窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例 2

2-エチルヘキシルメタクリレートに代えてラウリルメタクリレートを用いたこと以外は、合成例 8 と同様にして、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する重合体 [IX]（固形分 2.0%）を得た。

【0055】（合成例 10）4 級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノ

ポリシロキサン単位、および窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例 3

2-エチルヘキシルメタクリレートに代えてステアリルメタクリレートを用いたこと以外は、合成例 8 と同様にして、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する重合体 [X]（固形分 2.7%）を得た。

【0056】（合成例 11）4 級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、および窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例 4

2-エチルヘキシルメタクリレートに代えて 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートを用いたこと以外は合成例 8 と同様にして、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する重合体 [XI]（固形分 2.8%）を得た。

【0057】（合成例 12）4 級アンモニウム塩基、アクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、および窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位を有する重合体の合成例 5

2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート及び片末端にメタクリロイル基を有するオルガノポリシロキサン（チッソ（株）製：FM0725）の使用量をそれぞれ 20 部、5 部及び 15 部とし、更にトリメトキシシリルプロピルメタクリレート 10 部を加えたこと以外は上記合成例 7 と同様にしてアクリロイル基、窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、窒素原子を介さずに主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位及び 4 級アンモニウム塩基を有する重合体 [XII]（固形分濃度 2.7%）を得た。

【0058】（実施例および比較例）活性エネルギー線硬化性被覆組成物の製造例

重合体 [I] ~ [XII] のいずれか 1 種、多官能（メタ）アクリレート、必要に応じて他の重合性単量体、光重合開始剤および溶剤を、表 1 に示す割合で均一に配合して活性エネルギー線硬化性被覆組成物を調製した（実施例 1 ~ 15 および比較例 1, 2）。

【0059】

【表 1】

	重合体	多官能(メタ) アクリレート	他の重合性 単量体	光重合 開始剤	溶剤
実施例 1	I 10.6 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.2
実施例 2	I 5.2 (1.8)	PETA 33.2	—	#184 0.7	60.9
実施例 3	I 10.6 (3.5)	DPHA 24.5 VI 10.8 (7.0)	—	#184 0.7	53.4
実施例 4	I 10.6 (3.5)	DPHA 21.0	SA1002 10.5	#184 0.7	57.2
実施例 5	II 10.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.8
実施例 6	III 10.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.8
実施例 7	III 20.0 (7.0)	DPHA 28.0	—	#184 0.7	51.3
実施例 8	III 10.0 (3.5)	DPHA 24.5	HOA-MPE 7.0	#184 0.7	57.8
実施例 9	III 10.0 (3.5)	DPHA 28.0 VI 5.4 (3.5)	—	#184 0.7	55.9
実施例 10	VII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 11	VIII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 12	IX 13.5 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	53.85
実施例 13	X 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 14	XI 12.6 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.85
実施例 15	XII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
比較例 1	IV 12.1 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	55.7
比較例 2	V 11.7 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	56.1

() 内は固形分を示す。

I～VI：合成例1～6参照

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

SA1002：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

HOA-MPE：2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸

#184：(イルガキュア184) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

#907：(イルガキュア907) 2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパン

溶剤：イソプロパノール

【0060】実施例1～9および比較例1、2の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を透明（ヘイズ値3.0%）な100μm厚の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（ダイアホイルヘキスト（株）製：T100E）に、また実施例10～15の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を透明（ヘイズ値1.5%）な100μm厚の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱化学ポリエステルフィルム（株）製：T600E）に、それぞれバーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が6μmとなるように塗布し、80℃で2分間加熱乾燥した。出力密度120w/cmの高圧水銀灯の光源下10cmの位置にこのフィルムを固定し、1000mJ/cm²で紫外線を照射して塗膜を形成した。

【0061】各塗膜形成フィルムを23℃、相対湿度60%の恒温室に24時間放置した後、表面抵抗計（タケダリケン製：TR-8601型）を用い、印加電圧100V、1分値で表面固有抵抗値を測定した。また、18mm幅のセロテープ（ニチバン製）を圧着した後、レオメーターNRM-2003J（ブドウ製）を用いて、剥離角度90度、引っ張り速度60mm/分でセロテープを剥離した時の剥離強度を測定することによって剥離性を評価した。さらに、各塗膜の透明性を、JIS K-7105にしたがってヘイズ値（H%）で評価した。また、摩耗輪（Calibrase社製：CS-10F）

を用いて、荷重500gで100回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘイズ値とテーパー摩耗試験前のヘイズ値との差ΔH%を測定することによって耐摩耗性を評価した。接触角については、P型接触角測定器（協和科学（株）製）を用い、23℃、相対湿度65%の恒温室に24時間以上放置したサンプルの表面に、水0.002mlを滴下し、23℃にて測定を行った（単位：度）。

【0062】塗膜の耐インキ汚染性は、拭き取り性と反復消去性として評価した。いずれの評価においても23℃、相対湿度65%中に24時間以上状態調整したサンプルに、油性のマーカーペン（黒・赤）及び水性のマーカーペン（黒）で線を引き、更に24時間上記の条件下に静置したものを使用した。拭き取り性は、この試料を拭き取り用のシボ付け紙（JKワイパー150-S、十条製紙（株）製）を用いて、人手によって3回拭き取りを行なうことにより試験した。評価は、3段階で行ない、3回の拭き取りで、完全に拭き取れたものを「○」、僅かに線の跡が残るものを「△」、一部又は全部のインキが付着したままのものを「×」とした。反復消去性は、レンズコーティング硬度試験器具（MIL-C-675法、荷重0.4kg重）を用いて、5回以内に拭き取れた場合は、同じサンプルを使って状態調整及び線引きを行なってこの試験を繰り返し、拭き取れなく

なるまでの試験の反復回数を反復消去性の値とした。
上記の2つの評価において、拭き取り性が全てのインキについて「○」、かつ反復消去性が油性インキについて10回以上、水性インキについて5回以上である場合、耐インキ汚染性が優れていると言える。

【0063】評価結果を表2に示す。なお、基材の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面固有抵抗*

*抗値は $10^{16}\Omega$ を越え、耐摩耗性は、28.5%であった。なお、表中の上段は硬化後初期、中段は耐湿熱性試験後(80℃、相対湿度90%、120時間)、下段は耐水性試験後(50℃の流水に30分間浸漬)の試験結果を示す。

【0064】

【表2】

	表面固有抵抗値 (Ω)	剥離性 (g/18mm)	透明性 (H%)	耐摩耗性 ($\Delta H\%$)	接触角	耐インキ汚染性			
						ふきとり性	反復消去性		
							油性 黒	油性 赤	水性 黒
実施例 1	8.3×10^4	6	3.5	5.8	96	○	18	17	10
	7.5×10^4	6	3.4	5.5	95	○	17	16	8
	2.0×10^5	7	3.9	8.0	95	○	17	15	9
実施例 2	2.8×10^5	17	3.2	6.3	93	○	19	17	13
	3.0×10^5	16	3.4	6.5	90	○	18	16	14
	7.2×10^5	18	4.1	7.0	91	○	18	15	13
実施例 3	3.1×10^5	9	3.2	5.3	93	○	18	19	11
	2.5×10^5	8	3.1	5.5	90	○	16	20	12
	5.6×10^5	9	3.4	5.8	88	○	16	17	11
実施例 4	6.3×10^5	10	3.3	7.8	94	○	20	17	10
	5.8×10^5	10	3.4	7.5	91	○	16	20	9
	8.8×10^5	12	3.8	8.3	90	○	18	19	9
実施例 5	8.5×10^5	7	3.7	5.1	94	○	21	18	10
	9.6×10^5	8	3.8	5.2	90	○	20	17	8
	1.9×10^6	8	4.2	5.8	91	○	20	16	7
実施例 6	4.8×10^5	4	3.2	5.0	94	○	20	28	11
	4.5×10^5	4	3.6	5.3	90	○	18	24	10
	6.2×10^5	5	3.5	5.5	91	○	17	22	11
実施例 7	2.1×10^6	3	3.8	7.7	95	○	19	23	15
	1.9×10^6	3	3.6	8.2	93	○	16	22	14
	4.2×10^6	3	4.0	8.4	92	○	16	21	12
実施例 8	9.2×10^5	3	3.3	9.1	94	○	20	17	14
	8.5×10^5	3	3.4	9.2	91	○	18	16	13
	1.5×10^6	4	3.6	9.3	91	○	17	16	13
実施例 9	8.3×10^5	5	3.0	5.1	96	○	18	19	13
	8.7×10^5	6	3.2	4.9	92	○	19	16	11
	1.1×10^6	6	3.2	5.2	93	○	17	15	11
実施例 10	1.3×10^6	5	3.0	3.0	96	○	12	18	5
	1.0×10^6	7	3.1	4.0	95	○	15	16	7
	8.8×10^5	8	3.1	4.1	94	○	14	15	6

【0065】

【表3】

23
(続き)

24

実施例 11	8.7×10^8	10	2.1	5.0	96	○	20	23	18
	8.5×10^8	10	2.1	5.1	95	○	18	20	18
	8.1×10^8	11	2.2	5.1	94	○	19	22	14
実施例 12	2.8×10^9	9	2.0	3.8	90	○	27	27	10
	2.0×10^9	10	2.1	4.0	90	○	20	18	8
	1.3×10^9	10	2.1	4.0	91	○	26	20	9
実施例 13	5.8×10^8	18	2.0	9.0	97	○	23	23	8
	6.8×10^8	19	2.1	9.1	96	○	23	20	10
	7.0×10^8	20	2.2	9.0	94	○	22	21	9
実施例 14	2.1×10^8	9	2.4	9.4	91	○	15	15	6
	1.3×10^8	10	2.5	9.1	92	○	16	15	7
	1.5×10^8	11	2.4	9.0	90	○	15	15	6
実施例 15	4.0×10^8	4	3.0	9.8	102	○	25	22	6
	6.5×10^8	6	3.2	5.1	101	○	29	36	20
	6.2×10^8	6	3.3	5.6	101	○	35	38	12
比較例 1	4.3×10^{11}	563	8.5	5.3	61	×	0	0	0
	6.5×10^{11}	556	8.2	5.5	60	×	0	0	0
	6.2×10^{12}	560	9.7	7.6	60	×	0	0	0
比較例 2	$>10^{18}$	8	3.1	5.8	95	○	18	16	5
	$>10^{18}$	7	3.1	5.2	91	○	11	10	3
	$>10^{18}$	8	3.2	5.6	88	○	10	8	2

【0066】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、帯電防止性、剥離性、耐汚染性、透明性および耐摩耗性に優れ、耐湿熱性、耐水性等の耐久性も良好な*

*被膜を与える。中でも特に、重合体(A)としてオルガノポリシロキサン単位を有する重合体を用いた場合、帯電防止性および剥離性の優れた被膜が得られる

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C
P

183/04

183/04

187/00

187/00

C 0 9 J 7/02

C 0 9 J 7/02

Z

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polymer which has the organopolysiloxane unit which a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical reaches on the other hand at least, and is combined with a principal chain through a nitrogen atom.

[Claim 2] The polymer according to claim 1 which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to the acryloyl radical or the methacryloyl radical.

[Claim 3] The polymer according to claim 1 or 2 which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom.

[Claim 4] The following (processes 1), (a process 2), the manufacture approach of a polymer according to claim 2 reached or (process 3') (process 3) included.

(Process 1) The process which compounds the polymer which copolymerizes the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule, and has tertiary amine and a hydroxyl group.

(Process 2) The process which compounds the polymer which adds the compound (a3) which has an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and an isocyanate radical to the compound polymer, and has tertiary amine, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical (process 1).

(Process 3) The process which makes the organopolysiloxane compound which has an amino group add to an acryloyl radical or a methacryloyl radical after making the 4th class-ized agent react to the compound polymer and forming quarternary ammonium salt (process 2).

(Process 3') The process which the 4th class-ized agent is made to react and forms quarternary ammonium salt after making the organopolysiloxane compound which has an amino group add to the compound acryloyl radical or compound methacryloyl radical of a polymer (process 2).

[Claim 5] A polymer (A) according to claim 1 to 3 and the activity energy-line hardenability coat constituent containing the polyfunctional (meta) acrylate (B) which has an acryloyl radical and a methacryloyl radical in the three or more sum totals in intramolecular.

[Claim 6] The activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 5 which contains said polyfunctional (meta) acrylate (B) for said polymer (A) one to 40% of the weight, and contains 0 - 35 % of the weight, and a photopolymerization initiator (D) for other polymerization nature monomers (C) 60 to 99% of the weight.

[Claim 7] The ingredient which has the hardening coat formed by applying an activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 5 or 6, and irradiating an activity energy line.

[Claim 8] The film which applies an activity energy-line hardenability coat constituent according to claim 5 or 6, has the hardening coat formed by irradiating an activity energy line on a front face, and has an adhesive layer at the rear face.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is hardened by irradiating an activity energy line, and relates to the activity energy-line hardenability covering constituent which forms the coat excellent in abrasion resistance, antistatic nature, detachability, resistance to contamination, and transparency. Moreover, this invention relates also to a new polymer useful as a component of this activity energy-line hardenability covering constituent, and its manufacture approach. Furthermore, this invention relates also to the film which has the antistatic layer excellent in abrasion resistance on a front face, and has an adhesive layer at the rear face and which can be wound up.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the lightweight nature, easy-workability, shock resistance, etc. are excellent, a plastic, for example, a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, vinyl chloride resin, ABS plastics, cellulose acetate, etc. are used for various applications, such as a container, an instrument panel, a packing material, and housing. However, since these plastics have low surface hardness, a blemish tends to attach them. For this reason, by using it repeatedly, transparent resin like a polycarbonate has the fault that the transparency and the appearance of resin original are spoiled remarkably, and makes difficult use of the plastic in the field for which this needs abrasion resistance.

[0003] Then, the activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient (cladding material) which gives abrasion resistance to the front face of these plastics is offered. However, the hardening layer of a commercial activity energy-line hardenability rebound ace court ingredient has a high surface specific resistance value, and static electricity tends to generate it. For this reason, it has the problem that there is much coating weight of the dust to a product, and it tends to spoil the fine sight and transparency of a product. Therefore, to offer the activity energy-line hardenability cladding material with which not only abrasion resistance but antistatic nature forms a high coat is needed. moreover , when use such a cladding material as a protective layer of wallpaper , a display , the TV Braun tube , and an optical disk , the contamination from the environment of people or a perimeter , for example , sweat , a fingerprint , cosmetics , food dregs , ink , etc. adhere , possibility of spoil the appearance and transparency further be high , and , in addition to many above-mentioned properties , the activity energy line Kuwae hardenability cladding material which can form the contamination-resistant outstanding coat be call for .

[0004] There is a method of sticking the film which has the antistatic layer which has abrasion resistance in a front face as an approach of on the other hand applying the antistatic nature coat which has abrasion resistance on the surface of a plastic, and has an adhesive layer at the rear face on the surface of a plastic. According to this approach, since a film can be easily applied on the surface of a plastic without using a solvent, it is convenient. If especially the film is transparent, since the pattern of a base material can employ a color tone efficiently, the use range will spread.

[0005] Moreover, if a film can be rolled round, since the handling at the time of circulation and application becomes easy, it is desirable. However, if a film is rolled round, in order that a surface antistatic layer may contact an adhesive layer on the back, a means to prevent adhesion of both layers must be provided. Although there is the approach of sandwiching the film for separators as the means, in order to have to strip the film for separators at the time of application, it cannot be said as a desirable approach the top where a manufacturing cost is high. Moreover, although there is also the approach of adding silicon etc. to the rebound ace court agent for antistatic stratification, and giving the detachability over an adhesive layer to it, it is difficult to be compatible in the advanced antistatic nature and the detachability of about 10⁸ - 9 ohms. For this reason, in the present condition, antistatic nature and detachability are balanced by adopting the two-layer structure which formed stratum disjunctum further on the antistatic layer. However, even if it adopted such dual structure, sufficient engine performance could not be given, and there was also a problem that a manufacturing cost was applied.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention made it the technical problem to solve the trouble of these conventional techniques. That is, this invention was rich in abrasion resistance, and antistatic nature, detachability, and resistance to contamination were excellent, and it made it the technical problem which should be solved to offer the activity energy-line hardenability covering constituent with which transparency gives a high coat. Moreover, this invention was made into the technical problem which offering the film which can form in this product front face the antistatic layer which has abrasion resistance, and which can be wound up should also solve by sticking on the surface of a plastic. Furthermore, this invention was made into the technical problem which offering a new polymer useful as a component of said activity energy-line hardenability covering constituent and its manufacture approach should also solve.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve these technical problems, as a result of advancing examination wholeheartedly, this invention persons On the other hand, a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical at least And the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, When irradiating the activity energy line at the constituent containing polyfunctional (meta) acrylate, it came to offer a header and this invention for the ability of the coat excellent in abrasion resistance, antistatic nature, detachability, and resistance to contamination to be formed.

[0008] That is, this invention offers the polymer which has the organopolysiloxane unit which a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical reaches on the other hand at least, and is combined with a principal chain through a nitrogen atom as an active principle of the above-mentioned constituent. This polymer may have the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to the acryloyl radical or methacryloyl radical of a principal chain. Moreover, you may have the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom.

[0009] Moreover, the tertiary amine compound with which this invention has one radical polymerization nature machine in 1 (process 1) molecule as the manufacture approach of the above-mentioned polymer (a1), The compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule is copolymerized. The compound (a3) which has an acryloyl radical or a methacryloyl radical, and an isocyanate radical is added to the compound polymer. the polymer which has tertiary amine and a hydroxyl group -- compounding (process 1 (process 2)) -- The polymer which has tertiary amine, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical is compounded. (Process 3) The process which makes the organopolysiloxane compound which has an amino group add to an acryloyl radical or a methacryloyl radical after making the 4th class-sized agent react to the compound polymer and forming quarternary ammonium salt (process 2). (Process 3') The process which the 4th class-sized agent is made to react and forms quarternary ammonium salt after making the organopolysiloxane compound which has an amino group add to the compound acryloyl radical or compound methacryloyl radical of a polymer (process 2). The manufacture approach including a **** process is offered.

[0010] Moreover, this invention offers the activity energy-line hardenability covering constituent containing the above-mentioned polymer (A) and the polyfunctional (meta) acrylate (B) which has an acryloyl radical and a methacryloyl radical in the three or more sum totals in intramolecular. The desirable embodiment of an activity energy-line hardenability covering constituent is a mode in which polyfunctional (meta) acrylate (B) is contained for a polymer (A) one to 40% of the weight, and it contains 0 - 35 % of the weight, and a photopolymerization initiator (D) for other polymerization nature monomers (C) 60 to 99% of the weight. Furthermore, this invention applies the above-mentioned activity energy-line hardenability covering constituent, and also offers the ingredient which has the hardening coat formed by irradiating an activity energy line. The film which applies the above-mentioned activity energy-line hardenability covering constituent, specifically has the hardening coat formed by irradiating an activity energy line on a front face, and has an adhesive layer at the rear face can be illustrated.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained below at a detail. First, each component which constitutes the activity energy-line hardenability covering constituent of this invention is explained, and preparation and application of this constituent are explained after that.

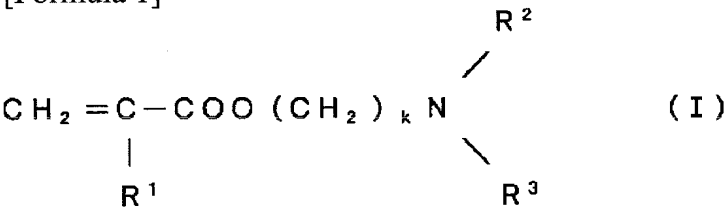
[0012] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical at least on the other hand And the polymer (A) which constitutes the activity energy-line hardenability covering constituent of polymer (A) this invention which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom Antistatic nature, detachability, and resistance to contamination are mainly given to the coat formed, and it has the organopolysiloxane unit which a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical reaches on the other hand at least, and is combined with a principal chain through a nitrogen atom. As long as the

polymer (A) used by this invention has the organopolysiloxane unit which a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, or a methacryloyl radical reaches on the other hand at least, and is combined with a principal chain through a nitrogen atom, the structure, the number of each functional groups and a joint location, molecular weight, viscosity, etc. are not especially restricted. It means that at least one nitrogen atom exists in the chain which ties the organopolysiloxane unit "is combined with a principal chain through a nitrogen atom" in this specification, and a polymer principal chain. Moreover, the polymer (A) used by this invention may have the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom. Moreover, on these specifications, it is written as "acryloyl (meta)" and acrylate and methacrylate are summarized, it is written as "acrylate (meta)", an acrylic acid and a methacrylic acid are packed [acryloyl and methacryloyl one are summarized], and it is written as "an acrylic acid (meta)."

[0013] although especially the manufacture approach of the polymer (A) of this invention is not what is limited -- the above-mentioned (process 1) -- and (process 2) (process 3) -- from -- the becoming manufacture approach or the above-mentioned (process 1) -- and (process 2) (process 3') -- from -- manufacturing by the becoming manufacture approach is desirable. At (a process 1), the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule are copolymerized, and the polymer which has tertiary amine and a hydroxyl group is compounded. If the tertiary amine compound (a1) used at (a process 1) has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, especially the structure will not be restricted. The compound which has the structure expressed with the following general formulas (I) is desirable.

[0014]

[Formula 1]



(k expresses the integer of 1-6 for the alkyl group of the carbon numbers 1-9 in which R2 and R3 may have H or a substituent [1 / R/ H or CH3] among the formula)

[0015] As a compound (a1) expressed with the above-mentioned general formula, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and N-dimethylamino butyl (meta) acrylate, N, and N-dihydroxyethyl aminoethyl (meta) acrylate, N, and N-dipropyl aminoethyl (meta) acrylate, N, and N-dibutyl aminoethyl (meta) acrylate etc. can be mentioned.

[0016] If the compound (a2) used at (a process 1) is a compound which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule, especially the structure will not be restricted. For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, caprolactone denaturation 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, a 2-(meta) acryloyloxyethyl-2-hydroxyethyl phthalic acid, etc. can be mentioned.

[0017] In case the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule are copolymerized, copolymerization of the compound (a5) which has other radical polymerization nature machines in addition to these monomers can be carried out. As such a compound (a5), it is desirable to use acrylic ester (meta). As an example of acrylic ester, methyl (meta) acrylate, (Meta) Ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentenyl oxy-ethyl (meta) acrylate, Ethoxyethyl (meta) acrylate, ethyl carbitol (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, cyano ethyl (meta) acrylate, Phenyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Acrylic-acid (meta) alkyl ester, such as glycidyl (meta) acrylate; It reaches. Trimethoxysilylpropyl (meta) acrylate, triethoxy silyl propyl (meta) acrylate, Polymerization nature fluoro alkyl compounds, such as a polymerization nature silane compound like methyl dimethoxy silyl propyl (meta) acrylate, and trifluoroethyl (meta) acrylate, 2-(perfluoro octyl) ethyl (meta) acrylate, can be mentioned.

[0018] In case the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule are copolymerized, the amount of the tertiary amine compound (a1) used is 45 - 95 % of the weight more preferably 40 to 99% of the weight to 100 % of the weight of copolymeric monomers. There is an inclination for antistatic nature

sufficient at less than 40 % of the weight to no longer be obtained. Moreover, the amount of the compound (a2) used is 5 - 40 % of the weight more preferably one to 50% of the weight to copolymeric monomer [(a1) +(a2)] 100 % of the weight. At less than 1 % of the weight, the amount of the acryloyl radical introduced at a subsequent process (meta) or a polysiloxane unit decreases, and there is an inclination for sufficient detachability and sufficient resistance to contamination to no longer be acquired.

[0019] the above and a monomer (a1) -- as for copolymerization, and (a2) (a5) is performed in a solvent using the usual radical polymerization initiator. As a solvent, ether ester, such as ether; 2-methoxy ethyl acetate, such as ketones; ethylene glycol wood ether, such as ester; acetones, such as aromatic hydrocarbon; ethyl acetate, such as toluene and a xylene, propyl acetate, and butyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, ethylene glycol diethylether, and diethylene-glycol wood ether, 2-ethoxyethyl acetate, and 2-butoxy ethyl acetate, is mentioned, and mixed use of these can also be carried out.

[0020] As a radical polymerization initiator used for a polymerization reaction, azo compounds, such as organic peroxide; 2,2'-azobis isobutyronitrile [, such as benzoyl peroxide, G tert-butyl peroxide and a cumene hydroperoxide,], 2, and 2'-azobis - (2,4-dimethylvaleronitrile), 2, and 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), are used suitably. The monomer concentration in polymerization liquid is usually 10 - 60 % of the weight. Moreover, a polymerization initiator is usually preferably used at 0.3 - 2 % of the weight 0.1 to 10% of the weight to monomer mixture.

[0021] Next, at (a process 2), the compound (a3) which has an acryloyl (meta) radical and an isocyanate radical in the polymer compounded at (the process 1) is added, and the polymer (a4) which has tertiary amine and an acryloyl (meta) radical is compounded. If the compound (a3) used at (a process 2) has an acryloyl (meta) radical and an isocyanate radical, especially the structure will not be restricted. For example, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate, Caprolactone denaturation 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, a 2-(meta) acryloyloxyethyl-2-hydroxyethyl phthalic acid, The acrylate which has hydroxyl groups, such as pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate and dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, (meta), The adduct of the mole ratio 1 to 1 of isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, and hexamethylene di-isocyanate, can be mentioned. Since the cure rate of the polymer (A) which former one has high reactivity and is finally formed with the compound (a3) which has an acrylate radical, and the compound (a3) which has a methacrylate radical is also quick, it is desirable.

[0022] By making the compound (a3) which has an acryloyl (meta) radical and an isocyanate radical add to the polymer compounded at (the process 1), the polymer (a4) which has tertiary amine and an acryloyl (meta) radical is compoundable. the polymer and compound (a3) which were compounded at (the process 1) - OH radical / -NCO radical ≥ 1 -- it mixes by 1-10 comparatively preferably. As for a reaction, it is desirable to stir at 60-110 degrees C for 1 to 20 hours. It is desirable to use polymerization inhibitor, such as hydroquinone, the hydroquinone monomethyl ether, a catechol, a p-tert-butyl catechol, and phenothiazin, at the reaction of (a process 2), in order to prevent the polymerization by the acryloyl (meta) radical. The amount of the polymerization inhibitor used is 0.05 - 0.5 % of the weight preferably 0.01 to 1% of the weight to a reaction mixture. Moreover, in order to promote a reaction, a well-known reaction catalyst like a dibutyl tin JIRAU rate or 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane may be added.

[0023] Next, after making the 4th class-sized agent react to the polymer (a4) compounded at (the process 2) and forming quarternary ammonium salt, the organopolysiloxane compound which has an amino group is made to add to an acryloyl (meta) radical at (a process 3). or (process 3) reacts the 4th class-sized agent, after making the organopolysiloxane compound which has an amino group add to the acryloyl (meta) radical of the polymer (a4) compounded at (the process 2) instead -- making -- quarternary ammonium salt -- forming (process 3') -- you may carry out. (Process 3) And (process 3') as the 4th class-sized agent to be used, sulfonates, such as alkyl-sulfuric-acid; p-toluenesulfonic-acid methyls, such as halogenide; dimethyl sulfates, such as alkyl chloride; methyl bromides, such as methyl chloride and butyl chloride, methylbenzyl chloride, and benzyl chloride, a diethyl sulfate, and a dipropyl sulfuric acid, and benzenesulfonic acid methyl, can be mentioned, for example.

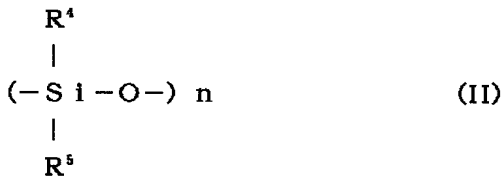
[0024] As for the reaction which makes the tertiary amine part of a polymer (a4) quarternary ammonium salt by the 4th class-sized agent, it is desirable to carry out by carrying out equimolar mixing of tertiary amine and the 4th class-sized agent, and stirring at 20-80 degrees C for 1 to 20 hours. In reacting the 4th class-ization, in order to raise the hydrophilic property of a solvent, it is desirable to add ether; water;, such as alcohols; 2-methoxyethanol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, and isobutyl alcohol, 2-ethoxyethanol, and 2-butoxyethanol, or such mixture.

[0025] (Process 3) And (process 3') if the organopolysiloxane compound which has the amino group to be used is a compound which has at least one organopolysiloxane unit and at least one amino group, especially the structure will not be restricted. The amino group may be combined with the side chain even if it has combined with the end of organopolysiloxane structure. The organopolysiloxane unit included in a compound has the structure preferably

expressed with the following general formula (II).

[0026]

[Formula 2]



Among the formula, even if R4 and R5 are the same, you may differ, and it is a methyl group or a phenyl group, and n expresses five or more integers.

[0027] As a desirable organopolysiloxane compound, the amine equivalent can mention the poly alkyl (C1-C6) amino dialkyl siloxane of 500-20000.

[0028] the reaction which carries out Michael addition of the organopolysiloxane compound which has an amino group on the acryloyl (meta) radical of a polymer (a4) -- an acryloyl (meta) radical / amino-group >1 -- 10-1000 come out comparatively preferably, and it mixes. As for this reaction, it is desirable to stir at 60-110 degrees C for 1 to 20 hours. The structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to a part of acryloyl (meta) radical of a polymer (a4) by this reaction is formed.

[0029] Since detachability of be [it / what also has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding further the nitrogen atom other than a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl (meta) radical, and the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom] improves, the polymer (A) used for the activity energy-line hardenability covering constituent of this invention is desirable. Since such a polymer takes the structure out of which it is easy to come by the coat front face at the time of coat formation, it can aim at improvement in detachability and antistatic nature, and contamination-resistant improvement is also possible for it depending on the class.

[0030] The polymer which also has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding such a nitrogen atom The tertiary amine compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule instead of (a process 1) (a1), It is obtained by copolymerizing the copolymer (a2) of the compound which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule, and the organopolysiloxane compound which has two sulfhydryl groups in one a radical polymerization nature machine or 1 molecule in 1 molecule. after that (process 2) -- (a process 3) -- with or (process 2), if (process 3') is performed, the target polymer is compoundable.

[0031] Here, as for the organopolysiloxane compound which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, it is desirable that it is what has the organopolysiloxane unit expressed with the above-mentioned general formula (II). Moreover, it is desirable that it is what has radical polymerization nature machines, such as an acrylic, methacrylic one, styryl, cinnamate, vinyl, and an allyl compound, in [one] 1 molecule. When the ease of copolymerization of the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule is taken into consideration, it is desirable especially to use the organopolysiloxane compound which has an acrylic radical, an methacrylic radical, and a styryl radical at the end. Moreover, in case the tertiary amine compound (a1) which has one radical polymerization nature machine in 1 molecule, and the compound (a2) which has one radical polymerization nature machine and hydroxyl group in 1 molecule carry out a polymerization, the organopolysiloxane compound which has two sulfhydryl groups can also be suitably used into 1 molecule introduced by chain transfer into a polymer through sulfide association.

[0032] Although it does not adhere to any theory, since an acryloyl radical exists in a polymer (A) (meta), it combines with the polyfunctional (meta) acrylate (B) later mentioned at the time of an activity energy-line exposure, and it is thought that the coat excellent in abrasion resistance can be formed. Moreover, since the organopolysiloxane unit which gives the quarternary-ammonium-salt radical, the detachability, and the resistance to contamination which give antistatic nature to a polymer (A) exists, it is thought that all of antistatic nature, detachability, and resistance to contamination can form a high coat. Since a polymer (A) becomes easy to appear in a coat front face when it also has organopolysiloxane combined with a principal chain, without minding especially a nitrogen atom, it is thought that the detachability and antistatic nature of a coat increase more. Thus, the polymer (A) has the function which was excellent as a component of an activity energy-line hardenability covering constituent, and is very useful.

[0033] As long as the polyfunctional (meta) acrylate (B) which constitutes the activity energy-line hardenability covering constituent of polyfunctional (meta) acrylate (B) this invention which has an acryloyl radical and a methacryloyl radical in the three or more sum totals in intramolecular has three or more acryloyl (meta) radicals in

intramolecular, especially the structure is not restricted. Polyfunctional (meta) acrylate (B) may have an acrylate radical or a methacrylate radical, and may have both. Since reactivity is high, the compound which has an acrylate radical is desirable. As polyfunctional (meta) acrylate (B) which has three or more acryloyl (meta) radicals in intramolecular For example, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Propylene oxide denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tris (meta) (acryloxyethyl) isocyanurate, caprolactone denaturation tris (meta) (acryloxyethyl) isocyanurate, Pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, alkyl denaturation JIPENTAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Alkyl denaturation dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, alkyl denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, and caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate can be mentioned. Moreover, the urethane (meta) acrylate reacted and obtained by the poly isocyanate compound and intramolecular in the hydroxyl-group content polyfunctional (meta) acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl (meta) radicals, and the carboxyl group content polyfunctional (meta) acrylate reacted and obtained by tetracarboxylic dianhydride and intramolecular in the hydroxyl-group content polyfunctional (meta) acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl (meta) radicals can also be used. These polyfunctional (meta) acrylate may be used combining two or more sorts.

[0034] As an example of tetracarboxylic dianhydride Pyromellitic dianhydride, 3, 3', 4, and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, A 4 and 4'-BIFUTARU acid-anhydride, 4, and 4'-oxo-JIFUTARU acid anhydride, A 4 and 4'-(hexafluoro isopropylidene) JIFUTARU acid anhydride, 1, 2, 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, the 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 4 -(2, 5-dioxo tetrahydrofuran-3-IRU)- A tetralin -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride, bicyclo [2.2.2] oct-7-en - 2, 3, 5, and 6-tetracarboxylic dianhydride etc. is mentioned.

[0035] Moreover, as an example of the hydroxyl-group content polyfunctional (meta) acrylate which has a hydroxyl group and three or more acryloyl (meta) radicals, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, such mixture, etc. are mentioned to intramolecular. The carboxyl group content polyfunctional (meta) acrylate reacted and obtained in dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, and the hydroxyl-group content polyfunctional (meta) acrylate that has a hydroxyl group and three or more acryloyl (meta) radicals in tetracarboxylic dianhydride and intramolecular also in the polyfunctional (meta) acrylate which has three or more acryloyl (meta) radicals in these intramoleculars, and such mixture are desirable especially from the point of giving the wear-resistant outstanding coat.

[0036] In the activity energy-line hardenability covering constituent of arbitration component this invention Besides the polyfunctional (meta) acrylate (B) which has three or more acryloyl (meta) radicals in the polymer (A) and intramolecular which have a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl (meta) radical, and the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom It does not bar using for other polymerization nature monomers (C), for example, intramolecular, the acrylate which has one piece or two acryloyl (meta) radicals (meta). Specifically, the urethane (meta) acrylate which has two acryloyl (meta) radicals, and epoxy (meta) acrylate can be used in the range (35 or less % of the weight in a coat component) to which abrasion resistance, antistatic nature, and detachability do not fall.

[0037] Moreover, in addition to the above-mentioned polymer (A) and polyfunctional (meta) acrylate (B), a photopolymerization initiator is used when using ultraviolet rays for hardening of a covering constituent as an activity energy line. As a photopolymerization initiator, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin iso-propyl ether, benzoin butyl ether, a diethoxy acetophenone, Benzyl dimethyl ketal, 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, a benzophenone, 2 and 4, 6-trimethyl benzoin diphenylphosphine oxide, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butane-1-ON, MIHIRAZU ketone, N, and N-dimethylamino isoamyl benzoate, 2-chloro thioxan ton, 2, and 4-diethyl thioxan ton etc. is mentioned, and these photopolymerization initiators can also use two or more sorts together suitably.

[0038] The various additives blended with these kinds, such as an ultraviolet ray absorbent (for example, a benzotriazol system, a benzophenone system, a salicylic-acid system, a cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent), UV stabilizer (for example, hindered amine system UV stabilizer), an anti-oxidant (for example, a phenol system, a sulfur system, the Lynn system anti-oxidant), an antiblocking agent, a slipping agent, and a leveling agent, of constituent in order to improve coat physical properties in the activity energy-line hardenability covering constituent of this invention can be blended 0.01 to 2% of the weight during the presentation which forms a coat, respectively. Furthermore, the same thing as the solvent used on the occasion of manufacture of the viscosity control of a covering constituent or a polymer can be used.

[0039] The activity energy-line hardenability covering constituent of covering constituent this invention can be

prepared by mixing other polymerization nature monomers (C) and photopolymerization initiators a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl (meta) radical and the polymer (A) that has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, the polyfunctional (meta) acrylate (B) which has three or more acryloyl (meta) radicals in intramolecular, and if needed. The amount of the polymer (A) used is 5 - 25 % of the weight more preferably one to 40% of the weight among 100 % of the weight of formed elements of the coat formation except a solvent. There is an inclination for the coat which has antistatic nature sufficient at less than 1 % of the weight, detachability, and resistance to contamination not to be obtained. Moreover, when it exceeds 40 % of the weight, there is an inclination for the abrasion resistance of a coat to fall.

[0040] Moreover, the amount of the polyfunctional (meta) acrylate (B) used which has three or more acryloyl (meta) radicals in intramolecular is 75 - 95 % of the weight more preferably 60 to 99% of the weight among 100 % of the weight of formed elements of the coat formation except a solvent. There is an inclination for the coat which has abrasion resistance sufficient at less than 60 % of the weight not to be obtained. Moreover, when it exceeds 99 % of the weight, there is an inclination for the coat which has sufficient antistatic nature not to be obtained. the purpose which a polymer (A) and other polymerization nature monomers (C) other than polyfunctional (meta) acrylate (B) adjust the viscosity of a constituent, and gives flexibility to the coat obtained -- the inside of the formed element of coat formation -- it is preferably used at 3 - 10 % of the weight 35 or less % of the weight. a photopolymerization initiator -- the sum of the polymerization nature component of (A), (B), and (C) -- it is preferably used at 1 - 5 % of the weight 10 or less % of the weight.

[0041] The covering constituent of this invention is the coating approach with coating instruments, such as a dipping method, the flow coat method, a spray method, the bar coat method and a gravure coat, a roll coat, a blade coat, and the Ayr knife coat, and after solvent desiccation and an activity energy-line exposure, it carries out coating to plastics base materials, such as a polycarbonate, polymethylmethacrylate, polyethylene terephthalate, a polyamide, vinyl chloride resin, and ABS plastics, so that 1-50 micrometers of 1-20-micrometer thick coats may be preferably obtained on a plastics base material front face. Subsequently, in order to carry out bridge formation hardening of the applied covering constituent layer, activity energy lines, such as ultraviolet rays emitted from the light source of a xenon lamp, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a metal halide lamp, a carbon arc lamp, a tungsten lamp, etc. or an electron ray usually taken out from a 20-2000kV particle accelerator, alpha rays, beta rays, and a gamma ray, are irradiated, are stiffened, and a coat is made to form.

[0042] [Example] A synthetic example and an example are indicated below and this invention is explained to it still more concretely. The component indicated by the following synthetic examples and examples, a rate, a procedure, etc. can be suitably changed, unless it deviates from the meaning of this invention. Therefore, the range of this invention is not restricted to the example indicated below. In addition, the section and % which are indicated by a synthetic example and the example mean weight section and weight %, respectively.

[0043] 1 N of synthetic examples of the polymer (A) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to a part of quarternary-ammonium-salt radical, acryloyl radical, and acryloyl radical, the N-dimethylaminoethyl methacrylate 87 section, (Synthetic example 1) When the mixture of the 2-hydroxyethyl methacrylate 13 section and the methyl-ethyl-ketone 200 section is heated and it amounts to 80 degrees C, And 2 hours after amounting to 80 degrees C, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, and it reacted at 80 more degrees C for 8 hours, and the copolymer of 33% of solid content was obtained. Next, the addition product 56.5 section obtained in response to [for 6 hours] the obtained copolymer solution at 80 degrees C in the isophorone diisocyanate 33.3 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 23.2 section was added, it reacted at 80 degrees C for 6 hours (disappearance of absorption of the isocyanate radical of 2250cm-1 is checked with an infrared absorption spectrum), and the copolymer solution of 44% of solid content which has an acryloyl radical was obtained.
 [0044] Next, after adding the isopropyl alcohol 200 section in the obtained copolymer solution, the methyl chloride was introduced into the system of reaction, and it reacted to it at 50 degrees C for 6 hours. The organopolysiloxane compound (product made from Toshiba Silicon: TSF4700, amine equivalent 3000) 15 section which furthermore has an amino group was added, it reacted at 80 degrees C for 2 hours, and the polymer [I] (33% of solid content) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group on a part of quarternary-ammonium-salt radical, acryloyl radical, and acryloyl radical added was obtained.

[0045] 2 Ns of synthetic examples of the polymer (A) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to a part of quarternary-ammonium-salt radical, acryloyl radical, and acryloyl radical, the N-dimethylaminoethyl methacrylate 90 section, (Synthetic example 2) When the mixture of the 2-hydroxyethyl methacrylate 10 section and the methyl-ethyl-ketone 200 section is heated and it amounts to 80 degrees C, And 2 hours after amounting to 80 degrees C, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, and it reacted

at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer of 33% of solid content was obtained. The addition product 79.3 section obtained in response to [for 6 hours] this copolymer solution at 80 degrees C in the mixture (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY [, LTD.] make: screw coat 300, hydroxyl value 131 mgKOH/g) 57.1 section of the isophorone diisocyanate 22.2 section, a pentaerythritol thoria chestnut rate, and pentaerythritol tetraacrylate was added, it reacted at 80 degrees C for 6 hours (disappearance of absorption of the isocyanate radical of 2250cm⁻¹ is checked with an infrared absorption spectrum), and the copolymer solution of 47% of solid content which has an acryloyl radical was obtained.

[0046] Next, after adding the isopropyl alcohol 200 section in the obtained copolymer solution, the methyl chloride was introduced into the system of reaction, and it reacted to it at 50 degrees C for 6 hours. The organopolysiloxane compound (product made from Toshiba Silicon: TSF4700, amine equivalent 3000) 10 section which furthermore has an amino group was added, it reacted at 80 degrees C for 2 hours, and the polymer [II] (35% of solid content) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group on a part of quarternary-ammonium-salt radical, acryloyl radical, and acryloyl radical added was obtained.

[0047] 3 Ns of synthetic examples of the polymer (A) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to a part of quarternary-ammonium-salt radical, acryloyl radical, and acryloyl radical, the N-dimethylaminoethyl methacrylate 80 section, (Synthetic example 3) The 2-hydroxyethyl methacrylate 10 section, the organopolysiloxane compound (Chisso [Corp.] make: FM0725) 10 section which has a methacryloyl radical at the piece end, And when the mixture of the methyl-ethyl-ketone 200 section was heated and it amounted to 80 degrees C, 2 hours after amounting to 80 degrees C, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, and it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer of 33% of solid content was obtained. The addition product 79.3 section obtained in response to [for 6 hours] this copolymer solution at 80 degrees C in the mixture (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY [, LTD.] make: screw coat 300, hydroxyl value 131 mgKOH/g) 57.1 section of the isophorone diisocyanate 22.2 section, a pentaerythritol thoria chestnut rate, and pentaerythritol tetraacrylate was added, it reacted at 80 degrees C for 6 hours (disappearance of absorption of the isocyanate radical of 2250cm⁻¹ is checked with an infrared absorption spectrum), and the copolymer solution of 47% of solid content which has an acryloyl radical was obtained.

[0048] Next, after adding the isopropyl alcohol 200 section in the obtained copolymer solution, the methyl chloride was introduced into the system of reaction, and it reacted to it at 50 degrees C for 6 hours. The organopolysiloxane compound (product made from Toshiba Silicon: TSF4700, amine equivalent 3000) 10 section which furthermore has an amino group was added, it reacted at 80 degrees C for 2 hours, and the polymer [III] (35% of solid content) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group on a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, and an acryloyl radical added was obtained.

[0049] (Synthetic example 4) Although it had the quarternary-ammonium-salt radical, when the mixture of the synthetic example N of a polymer and the N-dimethylaminoethyl methacrylate 87 section which have neither an acryloyl radical nor an organopolysiloxane unit, the 2-hydroxyethyl methacrylate 13 section, and the methyl-ethyl-ketone 200 section was heated and it amounted to 80 degrees C, 2 hours after amounting to 80 degrees C, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, and it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer solution of 33% of solid content was obtained. Next, after adding the isopropyl alcohol 100 section in the obtained copolymer solution, the methyl chloride was introduced into the system of reaction, and it reacted at 50 degrees C for 6 hours, and the polymer [IV] (29% of solid content) which has a quarternary-ammonium-salt radical and an acryloyl radical was obtained.

[0050] (Synthetic example 5) Although it has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group added to a part of acryloyl radical and this acryloyl radical The synthetic example methyl methacrylate 87 section of a polymer which does not have a quarternary-ammonium-salt radical, When the mixture of the 2-hydroxyethyl methacrylate 13 section and the methyl-ethyl-ketone 200 section is heated and it amounts to 80 degrees C, And 2 hours after amounting to 80 degrees C, it added the 0.3 sections of azobisisobutyronitrils at a time, respectively, and it reacted at 80 degrees C for 8 hours, and the copolymer of 33% of solid content was obtained. The addition product 56.5 section obtained in response to [for 6 hours] this copolymer solution at 80 degrees C in the isophorone diisocyanate 33.3 section and the 2-hydroxyethyl acrylate 23.2 section was added, it reacted at 80 degrees C for 6 hours (disappearance of absorption of the isocyanate radical of 2250cm⁻¹ is checked with an infrared absorption spectrum), and the copolymer solution of 44% of solid content which has an acryloyl radical was obtained. Next, the organopolysiloxane compound (product made from Toshiba Silicon: TSF4700, amine equivalent 3000) 15 section which has an amino group after adding the isopropyl alcohol 200 section was added in the obtained copolymer solution, it reacted to it at 80 degrees C for 2 hours, and the polymer [V] (30% of solid content) which has the structure which the organopolysiloxane compound which has an amino group on a part of acryloyl radical and this acryloyl

radical added was obtained.

[0051] (Synthetic example 6) Mixture of the synthetic example dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate of the polyfunctional (meta) acrylate (B) which has a carboxyl group (it Kaya-Rudd-DPHA(s) Nippon Kayaku [Co., Ltd.] make:) The hydroxyl value 69 mgKOH/g163 section, the pyromellitic dianhydride 21.8 section, The carboxyl group content polyfunctional (meta) acrylate [VI] solution (65% of solid content) was obtained by adding the methyl-ethyl-ketone 100 section, hydroquinone monomethyl ether 0.1 section and N, and N-dimethyl benzylamine 1 section, and reacting at 80 degrees C for 8 hours.

[0052] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, (Synthetic example 7) And the synthetic example 12-ethylhexyl methacrylate 30 section of a polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, The organopolysiloxane (Chisso [Corp.] make: FM0725) 10 section which has a methacryloyl radical at the piece end, The mixture of the 2-hydroxyethyl acrylate 10 section, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate 50 section and the methyl-ethyl-ketone 200 section is heated. When it amounted to 65 degrees C, 2 hours after amounting to 65 degrees C, it added the 0.6 sections (2,4-dimethylvaleronitrile) of 2 and 2'-azobis at a time, respectively, and it reacted at 80 degrees C by 65 more degrees C for 2 hours for 5 hours, and the copolymer of 33% of solid content was obtained. In this copolymer solution The isophorone diisocyanate 22.2 section and the mixture (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY [, LTD.] make: screw coat 300, hydroxyl value 131 mgKOH/g) 57.1 section of a pentaerythritol thoria chestnut rate and pentaerythritol tetraacrylate at 25 degrees C 3 hours, The addition product 79.3 section which reacted at 2 hours and 80 degrees C for 3 hours, and was obtained at 50 degrees C was added, it reacted at 80 degrees C for 5 hours (disappearance of absorption of the isocyanate radical of 2250cm⁻¹ is checked with an infrared absorption spectrum), and the copolymer solution of 45% of solid content which has an acryloyl radical in a side chain was obtained. Next, after diluting the obtained copolymer solution so that it may become 20% of solid content by isopropyl alcohol, the methyl chloride was introduced into the reactor and it reacted at 50 degrees C for 6 hours. The polymer [VII] (27% of solid content) which adds the 10 sections (the product made from Toshiba Silicon: TSF4700, amine equivalent 3000) of organopolysiloxane which furthermore has an amino group to the solid content 100 section, reacts at 80 degrees C for 1.5 hours, has an acryloyl radical in a side chain, and has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom was obtained.

[0053] (Synthetic example 8) The organopolysiloxane which has a methacryloyl radical was not used for the piece end of a synthetic example of the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, and a nitrogen atom, but the copolymer of 33% of solid content was obtained like the synthetic example 7 except having made the amount of N and N-dimethylaminoethyl methacrylate used into the 60 sections. The reaction same also about this as the above-mentioned synthetic example 7 was performed, and the polymer [VIII] (27% of solid content) which has the organopolysiloxane unit combined with a side chain through an acryloyl radical and a nitrogen atom at a principal chain was obtained through the copolymer solution of 45% of solid content which has an acryloyl radical in a side chain.

[0054] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, (Synthetic example 9) And it is made to be the same as that of the synthetic example 8 except having replaced with the synthetic example 22-ethylhexyl methacrylate of the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, and having used lauryl methacrylate. The polymer [IX] (20% of solid content) which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt radical which are combined with a principal chain through an acryloyl radical and a nitrogen atom was obtained.

[0055] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, (Synthetic example 10) And it is made to be the same as that of the synthetic example 8 except having replaced with the synthetic example 32-ethylhexyl methacrylate of the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, and having used stearyl methacrylate. The polymer [X] (27% of solid content) which has the organopolysiloxane unit and quarternary-ammonium-salt radical which are combined with a principal chain through an acryloyl radical and a nitrogen atom was obtained.

[0056] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, (Synthetic example 11) It is made to be the same as that of the synthetic example 8 except having replaced with the synthetic example 42-ethylhexyl methacrylate of the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, and having used 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate. And an acryloyl radical, The polymer [XI] (28% of solid content) which has the ORGANO siloxane unit and quarternary-ammonium-salt radical which are combined with a principal chain through a

nitrogen atom was obtained.

[0057] A quarternary-ammonium-salt radical, an acryloyl radical, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, (Synthetic example 12) And the synthetic example 52-ethylhexyl methacrylate of the polymer which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, The amount of the organopolysiloxane (Chisso [Corp.] make: FM0725) used which has a methacryloyl radical at 2-hydroxyethyl methacrylate and the piece end, respectively The 20 sections, It considers as the five sections and the 15 sections, and is made to be the same as that of the above-mentioned synthetic example 7 except having added the trimethoxysilylpropyl methacrylate 10 section further. An acryloyl radical, The polymer [XII] (27% of solid content concentration) which has the organopolysiloxane unit combined with a principal chain through a nitrogen atom, the organopolysiloxane unit combined with a principal chain, without minding a nitrogen atom, and a quarternary-ammonium-salt radical was obtained.

[0058] (An example and example of a comparison) It blended with homogeneity at a rate which shows other polymerization nature monomers, photopolymerization initiators, and solvents in Table 1 any one sort of the example polymer of manufacture of an activity energy-line hardenability covering constituent [I] - [XII], polyfunctional (meta) acrylate, and if needed, and the activity energy-line hardenability covering constituent was prepared (examples 1-15 and examples 1 and 2 of a comparison).

[0059]
[Table 1]

	重合体	多官能（メタ） アクリレート	他の重合性 単量体	光重合 開始剤	溶剤
実施例 1	I 10.6 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.2
実施例 2	I 5.2 (1.8)	PETA 33.2	—	#184 0.7	60.9
実施例 3	I 10.6 (3.5)	DPHA 24.5	—	#184 0.7	53.4
		VI 10.8 (7.0)			
実施例 4	I 10.6 (3.5)	DPHA 21.0	SA1002 10.5	#184 0.7	57.2
実施例 5	II 10.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.8
実施例 6	III 10.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	57.8
実施例 7	III 20.0 (7.0)	DPHA 28.0	—	#184 0.7	51.3
実施例 8	III 10.0 (3.5)	DPHA 24.5	HOA-MPE 7.0	#184 0.7	57.8
実施例 9	III 10.0 (3.5)	DPHA 28.0	—	#184 0.7	55.9
		VI 5.4 (3.5)			
実施例 10	VII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 11	VIII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 12	IX 13.5 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	53.95
実施例 13	X 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
実施例 14	XI 12.6 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.85
実施例 15	XII 13.0 (3.5)	DPHA 31.5	—	#907 1.05	54.45
比較例 1	IV 12.1 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	55.7
比較例 2	V 11.7 (3.5)	DPHA 31.5	—	#184 0.7	56.1

() 内は固形分を示す。
I～Ⅻ：合成例 1～6 参照
DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート
SA1002：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート
HOA-MPE：2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸
#184：(イルガキュア 184) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
#907：(イルガキュア 907) 2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-
2-モルホリノー-1-プロパン
溶剤：イソプロパノール

[0060] The activity energy-line hardenability covering constituent of examples 1-9 and the examples 1 and 2 of a comparison on the transparent (3.0% of Hayes values) biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (the product made from diamond HOIRUHEKISUTO: T100E) of 100-micrometer thickness The activity energy-line hardenability covering constituent of examples 10-15 moreover, on the transparent (1.5% of Hayes values) biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (;T600made from Mitsubishi Chemical Polyester film E) of 100-micrometer thickness It applied so that the film thickness after desiccation might be set to 6 micrometers using a bar coating machine, respectively, and stoving was carried out for 2 minutes at 80 degrees C. This film was fixed to the location of 10cm under the light source of the high pressure mercury vapor lamp of power density 120 w/cm, ultraviolet rays were

irradiated by 1000 mJ/cm², and the paint film was formed.

[0061] After leaving each paint film formation film for 24 hours in 23 degrees C and the thermostatic chamber of 60% of relative humidity, the surface specific resistance value was measured with the value for applied-voltage 100 V or 1 minute using the surface-electrical-resistance meter (the product made from TAKEDARIKEN: TR-8601 mold). Moreover, after sticking the Scotch tape (Nichiban make) of 18mm width of face by pressure, detachability was evaluated by measuring the peel strength when exfoliating a Scotch tape in a part for 60mm/in 90 exfoliation include angles and hauling rate using rheometer NRM-2003J (product made from a grape). Furthermore, it is JIS about the transparency of each paint film. The Hayes value (H %) estimated according to K-7105. Moreover, using the wear ring (the product made from Calibrase: CS-10F), the 100 rotation Taber abrasion test was performed by 500g of loads, and abrasion resistance was evaluated by measuring difference deltaH% of the Hayes value after the Taber abrasion test, and the Hayes value before the Taber abrasion test. About the contact angle, 0.002ml of water was dropped at the front face of the sample left for 24 hours or more in 23 degrees C and the thermostatic chamber of 65% of relative humidity using the P type contact angle measuring instrument (product made from Consonance Science), and it measured at 23 degrees C (unit: degree).

[0062] Wiping nature and repetitive erasability estimated the ink-proof stain resistance of a paint film. Also in evaluation [which], the line was drawn to the sample which carried out condition adjustment into 23 degrees C and 65% of relative humidity for 24 hours or more with an oily marker pen (black and red) and an oily water marker pen (black), and what was gently put on the bottom of the condition of 24 hour above further was used for it. Wiping nature was examined by wiping off this sample and performing wiping 3 times by the help using the crimp attachment paper (JK wiper 150-S, Jujo Paper Co., Ltd. make) of business. Evaluation was performed by the three-stage, it is three wiping and the thing [that "O" adhered what was able to be wiped off completely and "***", a part, or all ink has adhered that in which the marks of a line remain slightly] was made into "x." When repetitive erasability was able to be wiped off within 5 times using a lens coating hardness test instrument (MIL-C-675 law, 0.4kg pile of loads), condition adjustment and drawing were performed using the same sample, and experimental number of occurrence was made into the value of repetitive erasability until it became impossible to repeat and wipe off this trial. In two above-mentioned evaluations, about all ink, when wiping nature is "O" and repetitive erasability is [oil based ink] 5 times or more about 10 times or more and water color ink, it can be said that ink-proof stain resistance is excellent.

[0063] An evaluation result is shown in Table 2. In addition, the surface specific resistance value of the biaxial-stretching polyethylene terephthalate film of a base material exceeded 1016 ohms, and abrasion resistance was 28.5%. In addition, the lower berth shows the upper case in front Naka after a resistance-to-moist-heat trial (80 degrees C, 90% of relative humidity, 120 hours), and the middle shows the test result after a waterproof trial (immersed in a 50-degree C stream for 30 minutes) the early stages of after hardening.

[0064]

[Table 2]

	表面固有抵抗値 (Ω)	剥離性 (g/18mm)	透明性 (H%)	耐磨耗性 (ΔH%)	接触角	耐インキ汚染性			
						ふきとり性	反復消去性		
							油性黒	油性赤	水性黒
実施例 1	8.3×10 ⁴	6	3.5	5.8	96	○	18	17	10
	7.5×10 ⁴	6	3.4	5.5	95	○	17	16	8
	2.0×10 ⁵	7	3.9	8.0	95	○	17	15	9
実施例 2	2.8×10 ⁵	17	3.2	6.3	93	○	19	17	13
	3.0×10 ⁵	16	3.4	6.5	90	○	18	16	14
	7.2×10 ⁵	18	4.1	7.0	91	○	18	15	13
実施例 3	3.1×10 ⁵	9	3.2	5.3	93	○	18	19	11
	2.5×10 ⁵	8	3.1	5.5	90	○	16	20	12
	5.6×10 ⁵	9	3.4	5.8	88	○	16	17	11
実施例 4	6.3×10 ⁵	10	3.3	7.8	94	○	20	17	10
	5.8×10 ⁵	10	3.4	7.5	91	○	16	20	9
	8.8×10 ⁵	12	3.6	8.3	90	○	18	19	9
実施例 5	8.5×10 ⁵	7	3.7	5.1	94	○	21	18	10
	9.6×10 ⁵	8	3.8	5.2	90	○	20	17	8
	1.9×10 ⁶	8	4.2	5.8	91	○	20	16	7
実施例 6	4.8×10 ⁵	4	3.2	5.0	94	○	20	28	11
	4.5×10 ⁵	4	3.6	5.3	90	○	18	24	10
	6.2×10 ⁵	5	3.5	5.5	91	○	17	22	11
実施例 7	2.1×10 ⁵	3	3.8	7.7	95	○	19	23	15
	1.9×10 ⁵	3	3.6	8.2	93	○	16	22	14
	4.2×10 ⁵	3	4.0	8.4	92	○	16	21	12
実施例 8	9.2×10 ⁵	3	3.3	9.1	94	○	20	17	14
	8.5×10 ⁵	3	3.4	9.2	91	○	18	16	13
	1.5×10 ⁶	4	3.6	9.3	91	○	17	16	13
実施例 9	8.3×10 ⁵	5	3.0	5.1	96	○	18	19	13
	8.7×10 ⁵	6	3.2	4.9	92	○	19	16	11
	1.1×10 ⁶	6	3.2	5.2	93	○	17	15	11
実施例 10	1.3×10 ⁵	5	3.0	3.0	96	○	12	18	5
	1.0×10 ⁵	7	3.1	4.0	95	○	15	16	7
	8.8×10 ⁴	8	3.1	4.1	94	○	14	15	6

[0065]
[Table 3]

(続き)

実施例 11	8.7×10^8	10	2.1	5.0	96	○	20	23	18
	8.5×10^8	10	2.1	5.1	95	○	18	20	16
	8.1×10^8	11	2.2	5.1	94	○	19	22	14
実施例 12	2.8×10^9	9	2.0	3.8	90	○	27	27	10
	2.0×10^9	10	2.1	4.0	90	○	20	18	8
	1.3×10^9	10	2.1	4.0	91	○	26	20	9
実施例 13	5.6×10^8	18	2.0	9.0	97	○	23	23	8
	6.8×10^8	19	2.1	9.1	96	○	23	20	10
	7.0×10^8	20	2.2	9.0	94	○	22	21	9
実施例 14	2.1×10^8	9	2.4	9.4	91	○	15	15	6
	1.3×10^9	10	2.5	9.1	92	○	16	15	7
	1.5×10^9	11	2.4	9.0	90	○	15	15	6
実施例 15	4.0×10^8	4	3.0	9.8	102	○	25	22	8
	6.5×10^8	6	3.2	5.1	101	○	29	36	20
	6.2×10^8	6	3.3	5.6	101	○	35	38	12
比較例 1	4.3×10^{11}	563	8.5	5.3	61	×	0	0	0
	6.5×10^{11}	556	8.2	5.5	60	×	0	0	0
	8.2×10^{12}	560	9.7	7.8	60	×	0	0	0
比較例 2	$>10^{10}$	8	3.1	5.8	95	○	18	16	5
	$>10^{10}$	7	3.1	5.2	91	○	11	10	3
	$>10^{10}$	8	3.2	5.6	88	○	10	8	2

[0066]
[Effect of the Invention] It excels in antistatic nature, detachability, resistance to contamination, transparency, and abrasion resistance, and, as for the activity energy-line hardenability covering constituent of this invention, endurance, such as resistance to moist heat and a water resisting property, also gives a good coat. When the polymer which has an organopolysiloxane unit as a polymer (A) even especially in inside is used, the coat which was excellent in antistatic nature and detachability is obtained.

[Translation done.]